

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-091726

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int. Cl. G02B 5/20

C09K 11/06

H05B 33/12

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 11-271299

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

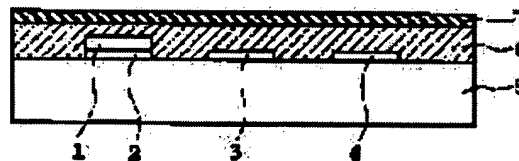
(22)Date of filing : 24.09.1999

(72)Inventor : TOMIUCHI YOSHIMASA
SHIRAISHI YOTARO(54) FLUORESCENT COLOR CONVERTING FILM, FLUORESCENT COLOR CONVERTING FILTER
USING SAME AND ORGANIC LUMINOUS ELEMENT WITH FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescent color converting film which suppresses the decomposition and quenching of a fluorescent dye by the attack of a radical generated from a polymerization initiator in photolithography and/or the growth radical of a reactive polyfunctional monomer and to obtain a fluorescent color converting filter using the film and an organic luminous element with the filter.

SOLUTION: The fluorescent color converting film has an organic fluorescent dye which absorbs light from a luminous body in the region from near UV to visible light and emits visible light of a different wavelength and a matrix resin which supports the fluorescent dye. The fluorescent dye is a fixed organic fluorescent dye included in a cyclodextrin derivative of formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.12.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3463867
[Date of registration]	22.08.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-91726
(P2001-91726A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号
G 0 2 B 5/20	1 0 1	C 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E
33/14		33/14	

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-271299

(22) 出願日 平成11年9月24日 (1999.9.24)

(71) 出願人 000003234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 富内 芳昌

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 白石 洋太郎

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一 (外2名)

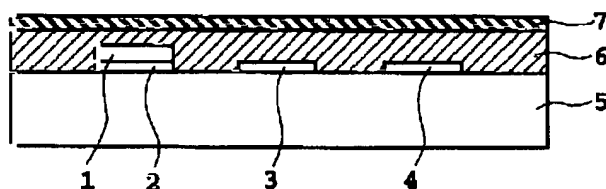
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光色変換膜、それを用いた蛍光色変換フィルターおよび該蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 フォトリソグラフィーにおける重合開始剤から発生するラジカルおよび／または反応性多官能モノマーの成長ラジカルの攻撃による、蛍光色素の分解および消光が抑制された蛍光色変換膜、それを用いた蛍光色変換フィルターおよび該蛍光色変換フィルターを具備する有機発光素子の提供。

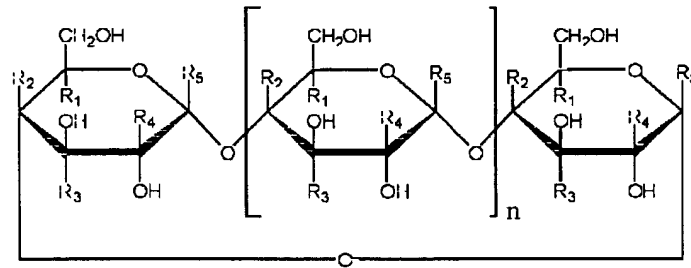
【解決手段】 発光体から得られる近紫外から可視領域の光を吸収して異なる波長の可視光を発する有機蛍光色素と、前記有機蛍光色素を支持するマトリクス樹脂とを有する蛍光色変換フィルターにおいて、前記有機蛍光色素が、一般式 (I) で示されるシクロデキストリン誘導体に包接された固定化有機蛍光色素であることを特徴とする蛍光色変換膜。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光体から得られる近紫外から可視領域の光を吸収して異なる波長の可視光を発する有機蛍光色素と、前記有機蛍光色素を支持するマトリクス樹脂とを有する蛍光色変換フィルターにおいて、前記有機蛍光色素が、下記一般式(I)で示されるシクロデキストリン誘導体に包接された固定化有機蛍光色素であることを特徴とする蛍光色変換膜。

【化1】



(I)

【式中、nは4～10の整数。R₁～R₅は、水素原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、および炭素数1～6のアルキル基から成る群から、それぞれ独立に選択される】

【請求項2】 前記nは、4～6の整数であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光色変換膜。

【請求項3】 請求項1または2に記載の蛍光色変換膜と、基板とを含む蛍光色変換フィルター。

【請求項4】 請求項3に記載の蛍光色変換フィルターと、有機発光体とを備えていることを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光体から発する近紫外から可視領域の光を、異なる波長の可視光に変換するための蛍光色変換膜に関する。本発明はまた、該蛍光色変換膜を用いた蛍光色変換フィルター、および該蛍光色変換フィルターを備えた有機発光素子にも関する。これらの蛍光色変換膜、蛍光色変換フィルターおよび有機発光素子は、例えば、発光型のマルチカラーまたはフルカラーディスプレイ、表示パネル、バックライトなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管に代わるフラットパネルディスプレイの需要の増加に伴い、各種表示素子の開発および実用化が精力的に進められている。エレクトロルミネッセンス素子（以下発光素子とする）もこうしたニーズに即するものであり、特に全固体の自発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度および高視認性により注目を集めている。

【0003】フラットパネルディスプレイ用途に供するための発光素子のマルチカラー化またはフルカラー化の方法としては、赤、青、および緑の三原色の発光体をマトリクス状に分離配置し、それぞれ発光させる方法（特開昭57-157487号公報、特開昭58-147989号公報、特開平3-214593号公報など）があ

る。有機発光素子を用いてカラー化する場合、RGB用の3種の発光材料をマトリクス状に高精細で配置しなくてはならないため、技術的に困難で、安価に製造することができない。また、3種の発光材料の寿命が異なるために、時間とともに色度がずれてしまうなどの欠点を有している。

【0004】また、白色で発光するバックライトにカラーフィルターを用い、三原色を透過させる方法（特開平1-315988号公報、特開平2-273496号公報、および特開平3-194895号公報等）が知られているが、高輝度のRGBを得るために必要な、長寿命かつ高輝度の白色の有機発光素子が未だ得られていない。

【0005】発光体の発光を平面的に分離配置した蛍光体に吸収させ、それぞれの蛍光体から多色の蛍光を発光させる方法（特開平3-152897号公報等）も知られている。ここで、蛍光体を用いて、ある発光体から多色の蛍光を発光させる方法については、CRTおよびプラズマディスプレイにも応用されている。

【0006】また、近年では有機発光素子の発光域の光を吸収し、可視光域の蛍光を発光する蛍光材料をフィルターに用いる色変換方式が開示されている（特開平3-152897号公報、および特開平5-258860号公報等）。有機発光素子の発光色は白色に限定されないため、より輝度の高い有機発光素子を光源に適用でき、青色発光の有機発光素子を用いた色変換方式（特開平3-152897号公報、特開平8-286033号公報、特開平9-208944）は、青色光を緑色光や赤色光に波長変換している。このような蛍光色素を含む蛍光色変換膜を高精細にパターンニングすれば、発光体の近紫外から可視光のような弱いエネルギー線を用いてもフルカラーの発光型ディスプレイが構築できる。蛍光色変換膜のパターンニングの方法としては、(1)無機蛍光体の場合と同様に、蛍光色素を液状のレジスト（光反応性ポリマー）中に分散させ、これをスピンコート法などで成膜した後、フォトリソグラフィ法でパターンニングす

る方法(特開平5-198921号公報、および特開平5-258860号公報)、あるいは(2)塩基性のバインダーに蛍光色素または蛍光顔料を分散させ、これを酸性水溶液でエッチングする方法(特開平9-208944号公報)などがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記(1)のフォトリソグラフィ法でパターンニングする方法では、有機蛍光色素が分解されたり、消光するという問題がある。これは、有機蛍光色素を分散させた液状のレジストのフォトリソグラフィプロセスにおいて、レジスト中の光重合開始剤および/または熱重合開始剤(硬化剤)から発生するラジカルの攻撃、あるいは反応性多官能モノマーおよびオリゴマーからの反応性多官能モノマーの成長ラジカルの攻撃による。

【0008】また、上記(2)の酸性水溶液でエッチングする方法では、塩基性のバインダーからなる蛍光色変換膜上にレジストを塗布して、パターンニングするため、製造プロセス行程が多くなる。さらに、サイドエッチングによるパターン細りが発生するなどの欠点があり、問

題が解決されるに至っていなかった。

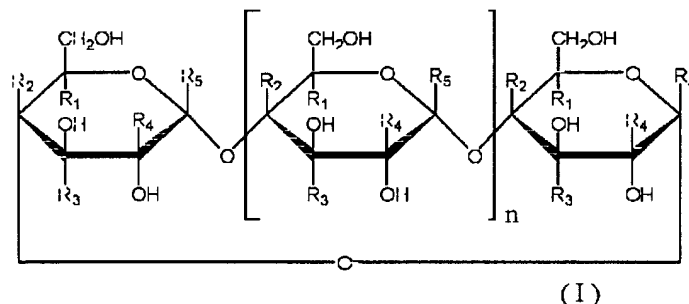
【0009】したがって、本発明の目的は、フォトリソグラフィプロセスを用いて作製する蛍光色変換フィルターにおいて、重合開始剤から発生するラジカルおよび/または反応性多官能モノマーの成長ラジカルの攻撃による、蛍光色素の分解および消光が抑制された蛍光色変換フィルターおよび該蛍光色変換フィルターを具備する有機発光素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の実施形態は、発光体から得られる近紫外から可視領域の光を吸収して異なる可視光を発する有機蛍光色素と、前記有機蛍光色素を支持するマトリクス樹脂とを有する蛍光色変換フィルターにおいて、前記有機蛍光色素が、下記一般式(I)で示されるシクロデキストリン誘導体に包接された固定化有機蛍光色素であることを特徴とする蛍光色変換膜である。

【0011】

【化2】



【式中、 n は4～10の整数。 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、および炭素数1～6のアルキル基から成る群から、それぞれ独立に選択される。】

本発明の第2の実施形態は、前記 n が4～6の整数であることを特徴とする第1の実施形態に記載の蛍光色変換膜である。

【0012】本発明の第3の実施形態は、第1または第2の実施形態に記載の蛍光色変換膜と、基板とを含む蛍光色変換フィルターである。

【0013】本発明の第4の実施形態は、第3の実施形態の蛍光色変換フィルターと、有機発光体とを備えていることを特徴とする有機発光素子である。

【0014】

【作用】包接錯体とは、ホスト分子が形成する空隙(以下、内空と称する)中にゲスト分子を捕捉した錯体を意味し、それは、結晶中でホスト分子が形成する空隙の形状から、筒型およびかご型に分類される。多様なホスト分子が知られており、なかでもシクロデキストリンはホスト分子としてよく知られている。シクロデキストリンはグルコースの環状オリゴマーであり、その特徴とし

て、純粋な化合物として大量に入手することが容易であること、内空の大きさをグルコースの数によって選択できること、およびさまざまな化学的な修飾が可能であることを挙げることができる。シクロデキストリンは筒型に分類され、そして、その筒の外側にヒドロキシル基をはじめとした親水性残基が張り出すため、内空は比較的極性が低く疎水性が高い状態になっている。そのため、フェニル基などの疎水性置換基を内空に容易に取り込み、包接錯体を形成し易い。また、内空に入り込んだゲスト分子の運動が束縛されるためにコンフォメーションが限定されることがある。有機色素に対しては、キサンテン系色素であるローダミン6GやローダミンBが、シクロデキストリンに包接され、吸光スペクトルや蛍光スペクトルが変化するという報告(Chemical physics letters, 159, 258(1989))がPolitzer, I. R.らによってなされている。

【0015】上述のように、有機蛍光色素を分散させた液状のレジストをフォトリソグラフィ法を用いてパターンニングする場合、フォトリソグラフィプロセス中に、レジスト中に含有される光重合開始剤および/または熱重合開始剤(硬化剤)から発生するラジカル、ある

いは反応性多官能モノマーおよびオリゴマーから発生する成長ラジカルの攻撃を受けることで、有機蛍光色素が分解および／または消光を起こし、色変換効率の低下を招くという問題があった。

【0016】本発明者らが鋭意検討した結果、シクロデキストリン誘導体の添加による有機蛍光色素の包接が、耐リソグラフィプロセス特性の向上に大きな効果があることが分かった。すなわち、包接錯体を形成するようなシクロデキストリン誘導体を有機蛍光色素に加えることにより、有機蛍光色素とシクロデキストリン誘導体との包接錯体を形成する。その包接錯体は、有機蛍光色素色素に対するラジカルの攻撃において、ホスト分子となるシクロデキストリンが防護壁の役割を果たすため、有機蛍光色素の分解および消光を押さえることができると考えられる。

【0017】本発明は、これらの知見を元になされたものであり、有機蛍光色素、および前記有機蛍光色素を支持するマトリクス樹脂とを有する蛍光色変換膜を具える蛍光色変換フィルターにおいて、前記有機蛍光色素を、前記一般式(1)で示されるシクロデキストリン誘導体を用いて包接することにより、フォトリソグラフィプロセスにおける蛍光色素の分解および消光が抑制され、高精細で、色変換効率の高い蛍光色変換フィルターおよび該蛍光色変換フィルターを具備する有機発光素子を容易に得ることを可能としたものである。さらに、同一の輝度の発光を行う有機発光素子を得ようとする際に、色変換効率の高い蛍光色フィルターを用いることにより、有機発光体の輝度を低くすることが可能となり、従ってその駆動電圧を低減することが可能となる。

【0018】

【発明の実施の形態】1. 蛍光色変換膜

1) 有機蛍光色素

本発明において用いられる有機蛍光色素としては、発光体から発する近紫外から可視領域の光、特に青色から青緑色領域の光を吸収して、異なる波長の可視光を発するものである。好ましくは、本発明における有機色素は、青色から青緑色領域の光を吸収して、少なくとも赤色領域の蛍光を発する蛍光色素の一種以上が用いられ、あるいは必要に応じて緑色領域の蛍光を発する蛍光色素の一種以上と組み合わせてもよい。

【0019】すなわち、有機発光素子としては、青色から青緑色領域の光を発光する素子が得やすいのであるが、これを単なる赤色フィルターに通して赤色領域の光に変換しようとする、該素子の発光する光は赤色領域の波長の光が少ないため、極めて暗い出力光になってしまう。したがって、赤色領域の光は、該素子からの光を有機蛍光色素によって赤色領域の光に変換させることにより、十分な強度の出力が可能となる。また、緑色領域の光は、赤色領域の光と同様に、該素子からの光を別の有機蛍光色素によって緑色領域の光に変換させて出力し

てもよいし、あるいは該素子の発光が緑色領域の光を十分に含むならば、該素子からの光を単に緑色フィルターを通して出力してもよい。一方、青色領域の光に関しては、有機発光素子の光を単なる青色フィルターに通して出力させることが可能である。

【0020】本発明で用いる有機蛍光色素は十分な蛍光性を有することが望ましい。すなわち、発光体の光を吸収して一重項励起状態となり、該一重項励起状態における系間交差あるいは振動を介する緩和等の過程を行う確率が小さく、高い量子収率で蛍光を発することが望ましい。

【0021】発光体から発する青色から青緑色の領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する有機蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミン6G、ローダミン3B、ローダミン101、ローダミン110、スルホローダミン、ベーシックバイオレット11、ベーシックレッド2などのローダミン系色素、1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]ピリジニウム-パークロレート(ピリジン1)などのピリジン系色素、シアニン系色素、あるいはオキサジン系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。

【0022】また、発光体から発する青色から青緑色の領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する有機蛍光色素としては、例えば3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)、3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン(クマリン7)、3-(2'-N-メチルベンゾイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン(クマリン30)、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジン(9,9a,1-gh)クマリン(クマリン153)などのクマリン系色素、あるいはクマリン色素系染料であるベーシックイエロー51、さらにはソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116などのナフタルイミド系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。

【0023】なお、本発明に用いる有機蛍光色素を、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂およびそれらの樹脂混合物などに予め練り込んで顔料化して、有機蛍光顔料としてもよい。また、これらの有機蛍光色素および有機蛍光顔料(本明細書中で、前記2つを合わせて有機蛍光色素と総称する)は単独で用いてもよく、蛍光の色相を調整するために二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】本発明に用いる有機蛍光色素は、蛍光色変

換膜に対して、該変換膜の重量を基準として0.01～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%含有される。もし有機蛍光色素の含量が0.01重量%未満ならば、十分な波長変換を行うことができず、あるいはまた、該含量が5重量%を越えるならば、濃度消光等の効果により色変換効率の低下をもたらす。

2) マトリクス樹脂

次に、本発明の蛍光色変換膜に用いられるマトリクス樹脂は、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂を光および/または熱処理して、ラジカル種やイオン種を発生させて重合または架橋させ、不溶不融化させたものである。また、該光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂は、蛍光色変換膜のパターニングを行うために、硬化する前は有機溶媒またはアルカリ溶液に可溶性であることが望ましい。具体的には、本発明で用いられるマトリクス樹脂は、(1) アクリル基やメタクリル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと、光または熱重合開始剤からなる組成物膜を光または熱処理して、光ラジカルや熱ラジカルを発生させて重合させたものの、(2) ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤からなる

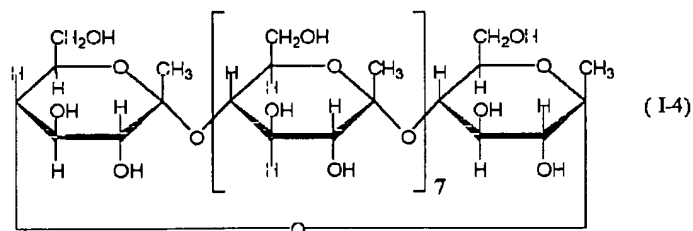
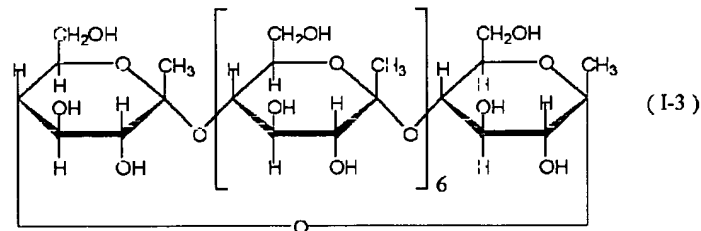
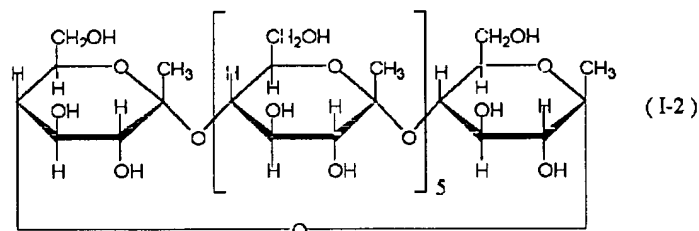
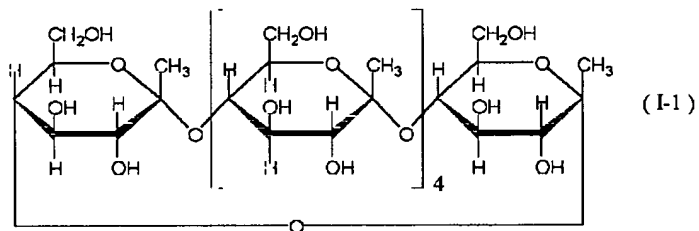
組成物を光または熱処理により架橋させたもの、(3) 鎖状または環状オレフィンとビスアジドとからなる組成物膜を、光または熱処理してナイトレンを発生させ、オレフィンと架橋させたもの、(4) エポキシ基を有するモノマーと酸発生剤からなる組成物膜を光または熱処理により、酸(カチオン)を発生させて重合させたものなどを含む。特に、(1)の光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂は、高精細でパターニングが可能であり、耐溶剤性、耐熱性等の信頼性の面でも好ましい。

3) シクロデキストリン誘導体

本発明において用いられるシクロデキストリン誘導体は、前記一般式(I)で示されるものである。シクロデキストリン誘導体は、グルコース誘導体の数を変更して、その内空の大きさを、用いられる有機蛍光染料あるいは有機蛍光顔料の分子の大きさあるいは粒径に最適なものとすることができる。前記一般式(I)は、下記一般式(I-1)～(I-12)の化合物を含むが、これらに限定されるものではない。

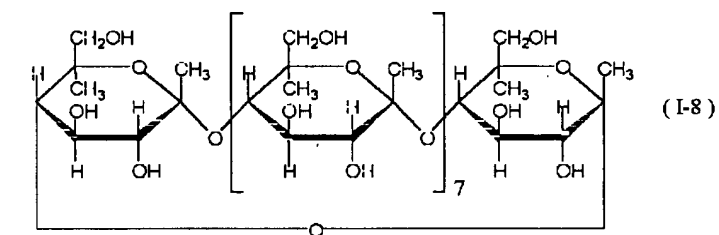
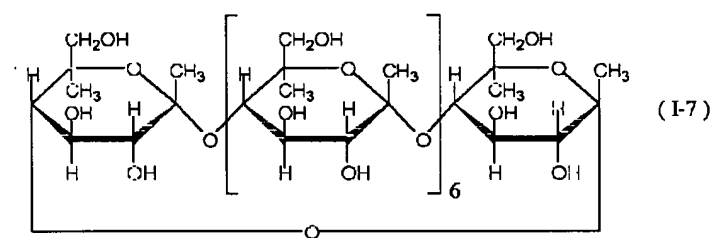
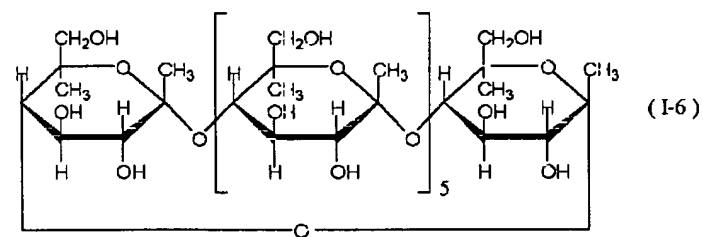
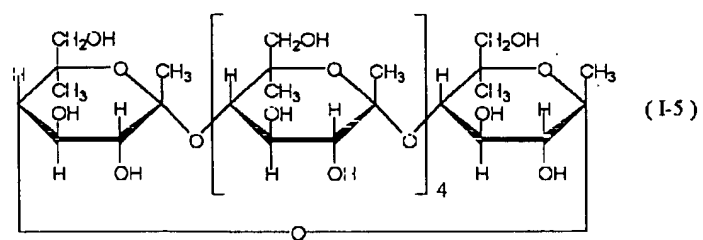
【0025】

【化3】



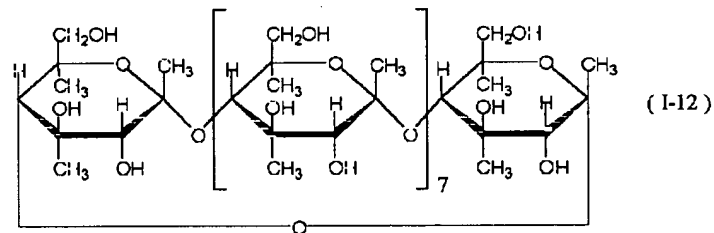
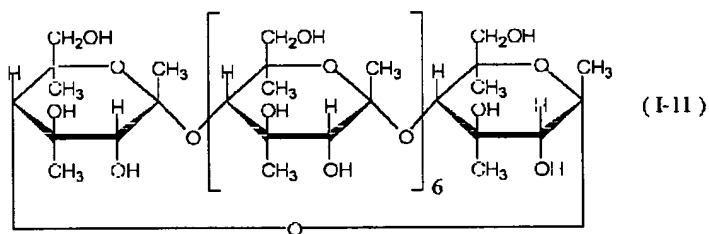
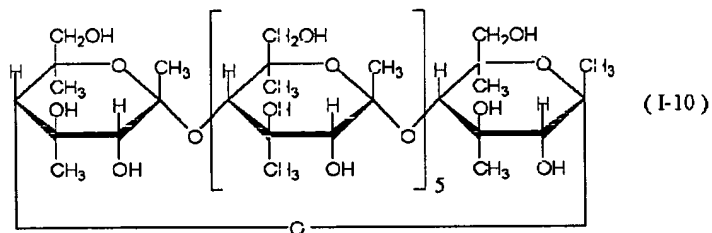
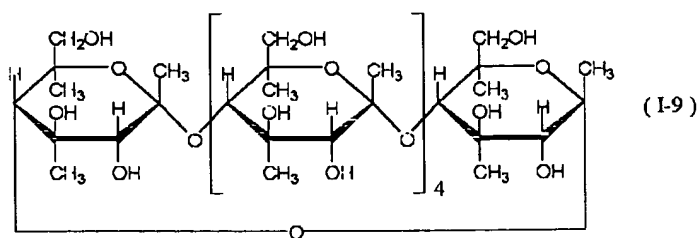
【0026】

【化4】



【0027】

【化5】



これらのシクロデキストリン系の化合物は、一般的な方法で容易に合成でき、また、市販品を簡便に入手することも可能である。

【0028】本発明で用いるシクロデキストリン誘導体は、有機蛍光色素の含量にも依存するが、蛍光色変換膜に対して、該変換膜の重量を基準として0.01～10重量%、より好ましくは0.3～6重量%含有される。シクロデキストリン誘導体の含量が、0.01重量%未満の場合には、有機蛍光色素を全て包接することができず、結果として色変換効率の低下をもたらす恐れがある。一方、該含量が10重量%を越える場合には、シクロデキストリン誘導体の析出が起こるか、あるいは蛍光色変換膜の化学的あるいは物理的性質を変化させて、好ましくない影響を与える恐れがある。

4) シクロデキストリン誘導体による有機蛍光色素の包接

シクロデキストリン誘導体を用いて本発明の有機蛍光色素を包接するためには、包接錯体を調製するための慣用的な方法を利用することができる。用いる有機蛍光色素およびシクロデキストリン誘導体を、両者ともに溶解する溶媒に溶解させて、さらに攪拌することにより、それらの包接錯体を形成することができる。攪拌は、好まし

くは室温～60℃、より好ましくは30～40℃において行うことができる。また、攪拌時間は、用いる有機蛍光色素およびシクロデキストリン誘導体の種類に依存するが、好ましくは10～60分間、より好ましくは20～40分間の範囲である。一方、有機蛍光色素を樹脂に練り込んで顔料として用いる場合には、該顔料を溶媒中に分散させ、その分散液に対してシクロデキストリン誘導体を添加し、さらに攪拌することにより、分散媒中に溶解して残存する有機蛍光色素の包接錯体を形成することができる。

2. 蛍光色変換フィルター

本発明の蛍光色変換フィルターは、少なくとも前記の蛍光色変換膜と透明基板とを具える。また、本発明の蛍光色変換フィルターは、必要に応じてカラーフィルターをさらに具えてもよい。

【0029】図1は蛍光色変換フィルターの構造を示す模式断面図である。図1においては、マルチカラーまたはフルカラーディスプレイとして使用するための複数の画素を有する蛍光色変換フィルターの、1つの画素に相当する部分を模式的に示している。

【0030】図1に示すように、本発明の蛍光色変換フィルターは、透明基板5上に、赤色フィルター層2と、

蛍光色変換膜1とが積層され、この積層物が、所定のパターンを形成している。蛍光色変換膜1は、前記一般式(I)で示されるシクロデキストリン誘導体に包接された赤色領域の蛍光を発する有機蛍光色素の一種以上と、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂を硬化させてなるマトリクス樹脂とから構成されている。赤色フィルター層2は、上記蛍光色変換膜1で変換された赤色光を通し、他の色をカットする作用をなす。

【0031】また、透明基板5上には、緑色フィルター層3および青色フィルター層4がそれぞれ所定のパターンで形成されている。これらのフィルター層は、有機発光体から射出される光のうち、緑色または青色の光だけを透過して、それぞれの色の光を出力する。これらのフィルター層上には、保護層6、絶縁性無機酸化膜7が被覆されて、蛍光色変換フィルター部を構成している。

【0032】図1の構成の蛍光色変換フィルターは、緑色フィルター層3のみを用いて、緑色領域の光を出力するが、必要に応じて、緑色フィルター層3の上に緑色用の蛍光色変換層を設けてもよい。

【0033】本発明において適当な基板は、可視領域の光に対して透明であることが望ましく、および寸法的に安定であることが望ましい。基板として適当な材料は、ガラス、石英、サファイア、およびポリイミド等の高分子を含むが、これらに限定されるものではない。

【0034】本発明の蛍光色変換膜は、当該技術において知られているスピンコート、キャスト、浸漬塗布等の方法を用いて、適当な基板に塗布することにより形成することができる。塗布は、シクロデキストリンに包接された有機蛍光色素とマトリクス樹脂を形成する成分とを含む溶液または分散液を用いて行う。蛍光色変換膜の厚さは、有機蛍光色素の含量に依存するが、好ましくは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0035】蛍光色変換膜のパターニングには、フォトリソグラフィ法を用いて行うことができる。

【0036】本発明の蛍光色変換フィルターにおいて用いてもよいカラーフィルターは、本発明の有機発光素子の出力光の色相を調整するために用いる。蛍光色変換膜により波長変換した光の色相を調整するためには、基板と蛍光色変換膜との間にカラーフィルターを配置する。あるいはまた、基板上の蛍光色変換膜のない区域にカラーフィルターを設けて、有機発光体が発する光の色相を調整することができる。カラーフィルターは、慣用の、および市販の材料を用いて作製することができる。

【0037】また、本発明の蛍光色変換フィルターは、必要に応じて保護層、および絶縁性酸化膜をさらに具備してもよい。

【0038】本発明の蛍光色変換フィルターにおいて用いてもよい保護層は、好ましくは蛍光色変換膜を覆って形成され、前記変換膜を酸素等から保護する。また、保

護層の基板と接触しているのとは反対側の面は、概平面であることが望ましい。なぜなら、その上に有機発光体を設けるからである。保護層は、慣用の樹脂を用いて、慣用の塗布方法により形成することができる。保護層は、可視領域において透明であることが望ましい。

【0039】本発明の蛍光色変換フィルターにおいて用いてもよい絶縁性無機酸化膜は、好ましくは概平面状の表面を有する保護層の上に設けられる。絶縁性無機酸化膜は、真空蒸着、スパッタ、CVD等の慣用の手法により形成することができる。また、絶縁性無機酸化膜も可視領域の光線に対して透明であることが望ましい。SiO₂等が好ましい材料である。

【0040】あるいはまた、本発明の蛍光色変換フィルターは、透明基板と、必要に応じてその基板上のカラーフィルターと、その基板の全面にわたって均一な蛍光色変換膜とを少なくとも具備して、バックライトに使用することもできる。あるいはまた本発明の蛍光色変換フィルターは、透明基板と、その透明基板上の所望の区域のみに蛍光色変換膜とを少なくとも設けて、表示装置に使用することもできる。

3. 有機発光素子

本発明の有機発光素子は、上記蛍光色変換フィルターと、有機発光体とを備える。すなわち、有機発光体から発せられる近紫外から可視領域の光、好ましくは青色から青緑色領域の光を、上記蛍光色変換フィルターに入射し、該蛍光色変換フィルターから異なる波長の可視光として出力させるようにしたものである。

【0041】有機発光体は、一対の電極の間に有機発光層を扶持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有している。具体的には、下記のような層構成からなるものが採用される。

- (1) 陽極／有機発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極
- (3) 陽極／有機発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極

上記の層構成において、陽極および陰極の少なくとも一方は、該有機発光体の発する光の波長域において透明であることが望ましく、および透明である電極を通して光を発して、前記蛍光色変換膜に光を入射させる。当該技術において、陽極を透明にすることが容易であることが知られており、本発明においても陽極を透明とすることが望ましい。

【0042】上記各層の材料としては、公知のものが使用される。例えば、有機発光層として青色から青緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベ

ンゼン系化合物、芳香族ジメチリデン系化合物などが好ましく使用される。

【0043】図2は有機発光素子の全体構造を示すの模式断面図である。図2においては、マルチカラーまたはフルカラーディスプレイとして使用するための複数の画素を有する有機発光素子の、1つの画素に相当する部分を示している。

【0044】図2に示すように、蛍光色変換フィルターの上に、有機発光体層が形成されている。有機発光体層は、上記絶縁性無機酸化膜7上にパターン形成されたITOなどの透明電極からなる陽極8と、この陽極8を覆う正孔注入層9と、この正孔注入層9上に形成された正孔輸送層10と、前記正孔輸送層10上に形成された有機発光層11と、前記有機発光層11上に形成された電子注入層12と、金属電極などからなる陰極13とから構成されている。

【0045】本発明において、陽極8および陰極13のパターンはそれぞれ平行なストライプ状をなし、互いに交差するように形成されていてもよい。その場合には、本発明の有機発光素子はマトリクス駆動を行うことができ、すなわち、陽極8の特定のストライプと、陰極13の特定のストライプに電圧が印加されたときに、有機発光層11において、それらのストライプが交差する部分が発光する。したがって、陽極8および陰極13の選択されたストライプに電圧を印加することによって、特定の蛍光色変換膜および／またはフィルター層が位置する部分のみを発光させることができる。こうして発光した光がその部分に位置する蛍光色変換膜および／またはフィルター層を通過することにより、それぞれの色の光が透明基板5を通して出力される。すなわち、赤色発光部21（すなわち蛍光色変換膜1に対応する部分）が発光した場合は、その光が蛍光色変換膜1において赤色光に変換され、更に赤色フィルター層2、および透明基板5を通して、赤色光として出力される。また緑色発光部22（すなわち緑色フィルター層3に対応する部分）が発光した場合には、その光が緑色フィルター層3を通過して緑色光のみとなり、透明基板5を通して出力される。同様に青色発光部23（すなわち青色フィルター層4に対応する部分）が発光した場合には、その光が青色フィルター層4を通過して青色光のみとなり、透明基板5を通して出力される。

【0046】あるいはまた、本発明において、陽極8をストライプパターンを持たない一様な平面電極とし、および陰極を各画素に対応するようにパターンニングしてもよい。その場合には、各画素に対応するスイッチング素子を設けて、いわゆるアクティブマトリクス駆動を行うことが可能になる。

【0047】あるいはまた、陽極および陰極を全面にわたって均一に形成して、本発明の有機発光素子をバックライトとして用いることもできる。

【0048】

【実施例】（実施例1）下記工程によって、図1に示される蛍光色変換フィルター部を製造した。

〔カラーフィルター層の作製〕透明基板5としてのコーニングガラス（143×112×11mm）上に、カラーフィルターレッド「カラーモザイクCR-7001」（商品名、富士フイルムオーリン株式会社製）をスピニングコート法にて塗布後、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを実施し、赤色フィルター層を膜厚1μm、幅0.104mm、間隙0.226mmのストライプパターンを有する赤色フィルター層2を得た。

【0049】同様に、上記透明基板5上に、カラーフィルターブルー「カラーモザイクCB-7001」（商品名、富士フイルムオーリン株式会社製）およびカラーフィルターグリーン「カラーモザイクCG-7001」（商品名、富士フイルムオーリン株式会社製）をスピニングコート法にて塗布後、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを実施し、それぞれに関して、膜厚1μm、幅0.104mm、間隙0.226mmのストライプパターンからなる青色フィルター層4および緑色フィルター層3を得た。

〔蛍光色変換フィルター層の作製〕蛍光色素としてクマリン6（0.6重量部）、ローダミン6G（0.3重量部）、ベシックバイオレット11（0.3重量部）を、プロピレングリコールモノエチルアセテート（PGMEA）120重量部にとり、式（I-2）で示したシクロデキストリン誘導体0.6重量部加えて、室温にて5時間攪拌して、溶解および包接を行う。

【0050】得られた包接錯体溶液に対して、透明性光重合性樹脂の「デナコールDA-314」（商品名、ナガセ化成工業株式会社）60重量部、「アロニックスM-215」（商品名、東亜合成株式会社）30重量部、「アロニックスM-5700」（商品名、東亜合成株式会社）15重量部とベンゾフェノン化合物「カヤキュア-BMs」（商品名、日本化薬株式会社）5重量部とを加えて溶解させ、塗布溶液を調整した。この塗布溶液を、スピニングコート法を用いて、上記フィルター層上に塗布し、90℃のオーブンで乾燥することにより、蛍光色変換膜を得た。その上にポリビニルアルコールをスピニングコートで塗布し、乾燥させて、酸素遮断膜（図示せず）を形成した。次に、得られた積層体を幅0.104mm、間隙0.226mmのストライプパターンが得られるマスクを介して高圧水銀灯を光源とする露光機にて露光し、純水洗浄により酸素遮断膜を除去し、さらにアルカリ水溶液で現像処理することにより、赤色フィルター層上にストライプパターン状の蛍光色変換膜1を得た。次に、160℃のオーブンで加熱し、1μmの厚さを有する各色フィルター層（2、3、および4）と、赤色フィルター層2上の6μmの厚さの蛍光色変換膜1とを積層して成る蛍光色変換フィルター（最大膜厚7μ

m)を得た。

【0051】この蛍光色変換フィルターの上面に、UV硬化型樹脂（エポキシ変性アクリレート）をスピンコート法にて塗布し、高圧水銀灯にて照射し、保護層6を形成した。保護層6は、蛍光色変換膜1上で3 μ mの厚さを有し、およびその上面は平坦であった。この時、蛍光色変換フィルターのパターンは変形がなかった。また、100℃の高温試験を行なったが、蛍光色変換フィルターおよび保護層に変形は見られなかった。この上面に、スパッタ法にてSiO₂膜を300nm堆積させて、絶縁性無機酸化膜7を全面に形成した。

〔有機発光素子の作製〕図2に示すように、上記のようにして製造した蛍光色変換フィルターの上に、陽極8／正孔注入層9／正孔輸送層10／有機発光層11／電子注入層12／陰極13の6層構成の有機発光体を形成した。

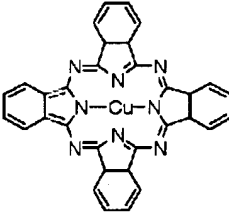
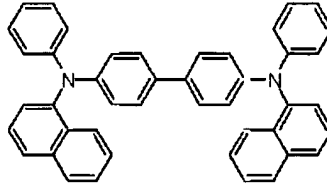
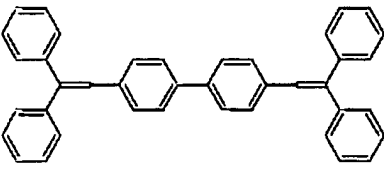
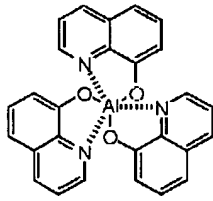
【0052】まず、蛍光色変換フィルターの最外層をなす絶縁性無機酸化膜7の上面にスパッタ法にて透明電極（ITO）を全面成膜した。ITO上にレジスト剤「OF RP-800」（商品名、東京応化製）を塗布した

後、フォトリソグラフィ法にてパターンニングを行い、それぞれの色の発光部（赤色21、緑色22、および青色23）に位置する、幅0.094mm、間隙0.016mm、膜厚100nmのストライプパターンからなる陽極8を得た。

【0053】次いで、前記陽極を形成した基板5を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層9、正孔輸送層10、有機発光層11および電子注入層12を真空を破らずに順次成膜した。表1は各層に用いた材料の構造式である。成膜に際して真空槽内圧は1 \times 10⁻⁴Paまで減圧した。正孔注入層9は銅フタロシアニン（CuPc）を100nm積層した。正孔輸送層10は4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（ α -NPD）を20nm積層した。有機発光層11は4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVBi）を30nm積層した。電子注入層12はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq）を20nm積層した。

【0054】

【表1】

層構成	材料名	構造式
正孔注入層9	銅フタロシアニン	
正孔輸送層10	4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル	
有機発光層11	4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）ビフェニル	
電子注入層12	トリス（8-キノリノラト）アルミニウム	

この後、この基板5を真空槽から取り出し、陽極（ITO）8のラインと垂直に幅0.30mm、間隙0.03mmのストライプパターンが得られるマスクを取り付

け、新たに抵抗加熱蒸着装置内に装着した後、厚さ200nmのMg/Ag（10：1の重量比率）層からなる陰極13を形成した。

【0055】こうして得られた有機発光素子を、グローブボックス内の乾燥窒素雰囲気下において、封止ガラス（図示せず）とUV硬化接着剤とを用いて封止した。

【0056】なお、上記のように製造した有機発光素子中の有機発光体は、発光波長域が430～550nmの青緑色の光を発する。

（実施例2）式（I-2）のシクロデキストリン誘導体0.6重量部を、式（I-3）に示したシクロデキストリン誘導体10重量部に代えたことを除いて、実施例1を反復して蛍光色変換フィルターを作製し、さらにその蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子を作製した。

（実施例3）式（I-2）のシクロデキストリン誘導体0.6重量部を、式（I-6）に示したシクロデキストリン誘導体5重量部に代えたことを除いて、実施例1を反復して蛍光色変換フィルターを作製し、さらにその蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子を作製した。

（実施例4）式（I-2）のシクロデキストリン誘導体0.6重量部を、式（I-7）に示したシクロデキストリン誘導体5重量部に代えたことを除いて、実施例1を反復して蛍光色変換フィルターを作製し、さらにその蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子を作製した。

（実施例5）式（I-2）のシクロデキストリン誘導体0.6重量部を、式（I-10）に示したシクロデキストリン誘導体5重量部に代えたことを除いて、実施例1を反復して蛍光色変換フィルターを作製し、さらにその蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子を作製した。

（比較例1）式（I-2）のシクロデキストリン誘導体0.6重量部を用いなかったことを除いて、実施例1を反復して蛍光色変換フィルターを作製し、さらにその蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子を作製した。

（実施例1～5および比較例1の評価）実施例1～5、比較例1の評価をそれぞれの有機発光素子の赤色発光部において行い、その結果を表2にまとめた。以下に、表2における各項目の評価方法および結果について説明する。

【0057】

【表2】

	CIE色度座標		相対変換効率
	x	y	
実施例1	0.65	0.34	1
実施例2	0.64	0.33	1.05
実施例3	0.65	0.34	1.02
実施例4	0.65	0.33	1.01
実施例5	0.65	0.33	0.98
比較例1	0.61	0.36	0.78

〔CIE色度座標〕CIE色度座標はMCPD-1000（大塚電子製）を用いて測定した。

〔相対変換効率〕相対変換効率は、実施例1の蛍光色変換フィルターを具備した有機発光素子を点灯させ、輝度が50cd/m²となる電圧を標準電圧として、それぞれの有機発光素子に標準電圧をかけた時に得られる輝度を測定し、実施例1の輝度を1として相対変換効率として比較した。

【0058】実施例1～5の添加剤としてシクロデキストリン誘導体を用いた場合は、色純度、相対変換効率とも高い赤色発光が得られた。これに対して、未添加の場合の比較例1では、赤色純度が低下し、相対変換効率も低下していることが明らかである。

【0059】

【発明の効果】本発明によるシクロデキストリン誘導体に包接された有機蛍光色素を用いることにより、フォトリソグラフィプロセスにおける有機蛍光色素の分解および消光を防止し、発光体から発する近紫外から可視領域の光を吸収して異なる波長の可視光、例えば赤色光等に効率よく変換することができ、かつ、高精度にパターンニングが可能である蛍光色変換フィルターを安価かつ容易に得ることができる。また、この蛍光色変換フィルターを具備する有機発光素子は、発光型のマルチカラーまたはフルカラーディスプレイ、表示パネル、バックライトなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる。更に、この蛍光色変換フィルターを具備することで、低電圧駆動が可能なフルカラー有機発光素子ディスプレイの製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

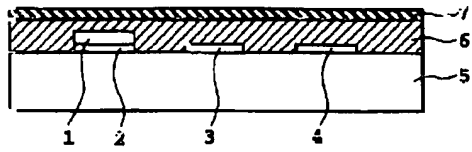
【図1】本発明の蛍光色変換フィルターの1つの実施形態を示す模式断面図である。

【図2】本発明の有機発光素子の1つの実施形態を示す模式断面図である。

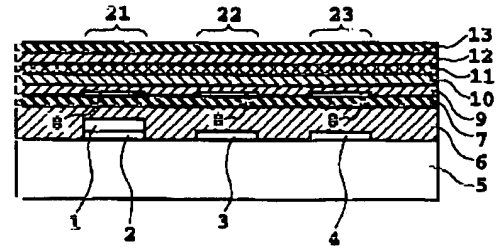
【符号の説明】

- 1 蛍光色変換膜
- 2 赤色フィルター層
- 3 緑色フィルター層
- 4 青色フィルター層
- 5 透明基板
- 6 保護層
- 7 絶縁性無機酸化膜
- 8 陽極
- 9 正孔注入層
- 10 正孔輸送層
- 11 有機発光層
- 12 電子注入層
- 13 陰極
- 21 赤色発光部
- 22 緑色発光部
- 23 青色発光部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 5 B 33/22

識別記号

F I
H 0 5 B 33/22

(参考)

B
D

Fターム(参考) 2H048 BA45 BA47 BB02 BB04 BB14
BB37 BB41
3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 AB06
AB18 BA06 BB06 CA01 CB01
DA00 DB03 EB00 FA01